



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND

MARKENAMT

Offenlegungsschrift

DE 101 48 926 A 1

(51) Int. Cl. 7:

B 01 J 4/00

B 01 J 19/00

- (21) Aktenzeichen: 101 48 926.9
- (22) Anmeldetag: 4. 10. 2001
- (43) Offenlegungstag: 17. 4. 2003

(11) Anmelder:

Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich,
DE; STEAG encotec GmbH, 45128 Essen, DE

(12) Erfinder:

Stelling, Jan, 26655 Westerstede, DE; Peters, Ralf,
52080 Aachen, DE; Stolten, Detlef, Prof. Dr., 52076
Aachen, DE; Pasel, Joachim, 52080 Aachen, DE;
Holl, Fred, 68723 Schwetzingen, DE; Lypsich, Frank,
47137 Duisburg, DE

(55) Entgegenhaltungen:

DE	199 08 989 A1
US	35 97 166
EP	00 44 973 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(34) Verteilerstruktur für Betriebsmittel, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

(57) Die Erfindung bezieht sich auf eine Verteilerstruktur für Betriebsmittel und dessen Verwendung, insbesondere zur Brenngaserzeugung für Niedertemperatur-Brennstoffzellen.

Die Verteilerstruktur weist eine Reaktionszone und einen auf die Reaktionszone konisch zulaufenden Zuführungs-kanal auf. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß im Zuführungs-kanal Mittel, insbesondere Leitbleche, zur Stromumlenkung der Betriebsmittel angeordnet sind. Dies führt zu einer gezielten Beeinflussung des Strömungswider-standes senkrecht zur Strömungsrichtung, wodurch es zu einer gleichmäßigen Beaufschlagung der Reaktionszone mit Betriebsmitteln und zu einem gleichmäßigen Tempe-raturprofil innerhalb der Reaktionszone kommt.

Es werden auch Randbereiche der Reaktionszone, die bei einer Betriebsmittelzuführung ohne Stromumlenkung nur unterproportional versorgt würden, mit einem ähnli-chen Volumenstrom beaufschlagt, wie die in der Mitte der Reaktionszone angeordneten Bereiche.

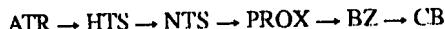
Verfahrenstechnisch ist es besonders vorteilhaft, wenn parallel zur Herstellung der Reaktionszone in einem Ar-bitresschritt auch die Mittel zur Stromumlenkung der Be-triebsmittel mit gefertigt werden, z. B. durch Stanzen. Hierdurch wird der Herstellungsaufwand erniedrigt.

DE 101 48 926 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf eine Verteilerstruktur für Betriebsmittel und dessen Verwendung, insbesondere zur Brenngaserzeugung für Niedertemperatur-Brennstoffzellen.

[0002] Die Brenngaserzeugung für die mobile Anwendung der Brennstoffzelle, die nach dem heutigen Stand der Technik in der Regel auf der sogenannten autothermen Reformierung basiert, besteht bei der Verwendung von kohlenwasserstoffhaltigen Kraftstoffen im wesentlichen aus folgenden Prozeßschritten (Docter, A., Lamim, A. (1999) Gasoline Fuel cell systems. Journal of Power Sources 84, 194–200).



[0003] Bei der autothermen Reformierung (ATR) wird durch die Reaktion von Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf ein wasserstoffreiches Gas erzeugt. Die für diese stark endotherme Reaktion benötigte Wärme wird durch die parallel ablaufende, partielle Oxidation eines Teils des Eduktstromes bereitgestellt. Aufgrund der geringen Toleranz des Katalysators der Brennstoffzelle gegenüber Kohlenmonoxid, das neben dem gebildeten Wasserstoff noch in wesentlichen Anteilen im Produktgasstrom enthalten ist, wird dieses in nachgeschalteten Reaktoren zum einem durch die CO-Konvertierungsreaktion mit Wasser (in der Regel zweistufig ausgeführte Shift-Stufe; HTS: Hochtemperatursshift, NTS: Niedertemperatursshift) und zum anderen mit Sauerstoff in einer präferentiellen CO-Oxidation (PROX: preferential oxidation) zu Kohlendioxid umgesetzt. Das Anodenabgas der Brennstoffzelle, das neben nicht genutztem Wasserstoff noch geringe Mengen Methan enthält, wird zur Wärmebereitstellung und zur Vermeidung von Emissionen in einem Katalytbrenner (CB) mit Luftsauerstoff oxidiert. Zur Brenngaserzeugung werden neben den genannten Reaktoren auch Wärmetauscher eingesetzt, die je nach gewählter Systemgestaltung angeordnet werden können. Alternativ zu der autothermen Reformierung stehen für die Bereitstellung von Brenngas die Dampfreformierung mit externer Wärmebereitstellung und die partielle Oxidation zur Verfügung.

[0004] Der Verwendung von Mikrostrukturen im Submillimeterbereich wird insbesondere für die Shiftstufen und den Katalytbrenner das Potential zugeschrieben, die angestrebte kompakte und leichte Bauweise von Reaktoren zu ermöglichen. Derart gestaltete Reaktoren werden im weiteren als Mikrostrukturreaktoren bezeichnet. Sie weisen auf Grund der Mikrostrukturen gute Wärme- und Stoffübergangscharakteristiken auf.

[0005] Ein wesentliches Problem bei dem Einsatz von Mikrostrukturen ist, die gleichmäßige Verteilung eines Fluidstromes aus einem technisch gängigen, vergleichsweise großen Strömungsquerschnitt auf eine Vielzahl von Strukturen in einer Reaktionszone, beispielsweise auf die parallel geschalteten Kanäle einer Reaktionszone mit hydraulischen Durchmessern im Submillimeterbereich. So ist als Stand der Technik aus Walter et al. (Walter, S., Frischmann, G., Broucek, R., Bergfeld, M., Liauw, M. (1999) Fluidynamische Aspekte in Mikrostrukturreaktoren, Chemie Ingenieur Technik, 71, 447–455) eine konisch zulaufende Eingangsgeometrie zur Einsparung von Bauvolumen bekannt. Der Einlaßgeometrie kommt grundsätzlich entscheidende Bedeutung für die Verteilung der Betriebsmittel zu.

[0006] Nachteilig resultiert aus den bisher bekannten Verteilerstrukturen eine ungleichmäßige Durchströmung der Reaktionszone mit Betriebsmitteln. Randbereiche der Reak-

tionszone, z. B. einzelne am Rand angeordnete Kanäle, werden weniger mit Betriebsmittel durchströmt, als die in der Mitte angeordneten Bereiche. Dies trifft gleichermaßen für unbeschichtete als auch für mit Katalysator beschichtete Kanäle zu. Die Auswirkungen sind bei mit Katalysator beschichteten Kanälen allerdings größer. Edelmetalle, z. B. Platin, als Katalysatoren sind teuer (z. B. PROX, CB). In den Randbereichen tritt eine schlechte Ausnutzung von Katalysator auf, und es entsteht ein heterogenes Temperaturprofil senkrecht zur Strömungsrichtung.

[0007] Aufgabe der Erfindung ist es, eine Verteilerstruktur für einen Mikrostrukturreaktor bereit zu stellen, welche die im Stand der Technik aufgezeigten Mängel nicht aufweist. Durch eine solche Verteilerstruktur wird eine gleichmäßige

Durchströmung aller Bereiche einer Reaktionszone auch dann gewährleiste, wenn von einem Strömungsquerschnitt einer technisch gängigen Größenordnung auf eine Vielzahl von Strömungsquerschnitten im Submillimeterbereich übergegangen wird.

[0008] Aufgabe der Erfindung ist es weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Verteilerstruktur bereit zu stellen.

[0009] Die Aufgabe wird durch eine Verteilerstruktur gemäß Hauptanspruch und ein Verfahren zur Herstellung gemäß Nebenananspruch gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den darauf rückbezogenen Ansprüchen.

[0010] Die Verteilerstruktur weist eine Reaktionszone und einen auf die Reaktionszone konisch zulaufenden Zuführungskanal für die Betriebsmittel auf. Im Zuführungskanal sind Mittel angeordnet, die zu einer Stromumlenkung der Betriebsmittel führen. Dies führt zu einer gezielten Beeinflussung des Strömungswiderstandes senkrecht zur Strömungsrichtung. Die Reaktionszone wird gleichmäßig mit Betriebsmitteln beaufschlagt.

[0011] Mit dem Begriff Reaktionszone ist ein Bereich der Verteilerstruktur umfaßt, in welcher z. B. eine katalysatorgestützte Reaktion abläuft. In einem weiter gefaßten Sinne kann dort aber auch z. B. ein einfacher Wärmeübergang ohne Katalysator statt finden.

[0012] Es werden auch Randbereiche der Reaktionszone, die bei einer Betriebsmittelzuführung ohne Stromumlenkung nur unterproportional versorgt würden, mit einem ähnlichen Volumenstrom beaufschlagt, wie die in der Mitte der Reaktionszone angeordneten Bereiche.

[0013] Die Reaktionszone kann beispielsweise Kanäle im Submillimeterbereich aufweisen in denen das Betriebsmittel strömt. Die Reaktionszone ist dann in Kanäle unterteilt. Der Zuführungskanal verläuft konisch auf diese Reaktionszone zu. Es wird eine kompakte Bauweise erzielt. Die Verteilerstruktur ist somit zunächst als eine einzelne Platte gestaltet. Das Material besteht vorzugsweise aus einem metallischen Werkstoff. Diese Gruppe von Werkstoffen gewährleistet auch bei erhöhten Einsatztemperaturen eine ausreichende, mechanische Stabilität. Hochwärmefeste Stähle werden für Hochtemperaturanwendungen angewendet. Als Beispiel hierfür dienen die sich in der Regel dem autothermen Reformer anschließenden Wärmetauscher. Für den mittleren Temperaturbereich können aus Gründen der Gewichtersparnis auch Metalle wie Aluminium und Titan angewendet werden.

[0014] Dies betrifft beispielsweise den Wärmetauscher zwischen den Shiftstufen und die Mikrostrukturreaktoren der Shift-Stufen selber. Für den Niedertemperaturbereich bietet sich auch die Verwendung von warmfesten Kunststoffen an. Diese Materialien können für den Mikrostrukturreaktor für die präferentielle Oxidation und einem etwaig nachgeschalteten Wärmetauscher Verwendung finden. In Betracht gezogen werden kann beispielsweise Polytetraflu-

rethylen (PTFE). PTFE ist bis ca. 270°C temperaturstabil. In Betracht gezogen werden können weiterhin fluorhaltige Thermoplasten, beispielsweise FEP (Fluorethylen-Propylen), PFA (Perfluoralkoxy), ETFE (Ethylene-Tetrafluorethylen), ECTFE und PVDF (Polyvinylidene-difluorid). Diese Materialien weisen zwar geringere Temperaturbelastbarkeit und niedrigere chemische Stabilität auf. In der Verarbeitbarkeit weisen sie jedoch deutliche Vorteile auf, da z. B. mit der Spritzgießtechnik ein einfaches und industriell weit verbreitetes Formgebungsverfahren zur Verfügung steht.

[0015] Als Mittel zur Stromumlenkung kommen insbesondere Leibleche in Betracht. Die Leibleche können in Strömungsrichtung des Betriebsmittels im Zuführungskanal in einer oder mehreren Ebenen angeordnet sein.

[0016] Die Stromumlenkung hat eine gleichmäßige Beaufschlagung aller Bereiche der Reaktionszone mit Betriebsmitteln zur Folge. Im Falle einer Katalysatorbelegung der Reaktionszone führt dies zu einer hohen Auslastung des Katalysators. Hieraus resultieren Einsparpotentiale bei der Katalysatormenge sowie bei der Baugröße. Der Wirkungsgrad eines, die Verteilerstruktur enthaltenden, Mikrostrukturenreaktors wird erhöht. Eine etwaige Reduktion der Katalysatormenge ist besonders für den Einsatz in einem Massenprodukt wie z. B. dem Automobil wünschenswert. Denn bereits aus einer kleinen, pro Aggregat eingesparten Menge, an Katalysator wird aufgrund der hohen Stückzahlen eine große Gesamtersparnis an Kosten und Ressourcen erzielt.

[0017] Bei Systemen mit und ohne Reaktion bildet sich senkrecht zur Strömungsrichtung ein gleichmäßiges Temperaturprofil in der Reaktionszone aus, da die durchgesetzten Massenströme in allen Bereichen annähernd konstant sind. Durch die Gleichmäßigkeit des Temperaturprofils senkrecht zur Strömungsrichtung wird vermieden, daß Wärme in relevanten Größenordnungen in dieser Richtung übertragen wird. Unter der Annahme einer gleichmäßigen Beschichtung der Reaktionszone mit Katalysator, z. B. bei heterogen-katalysierten Reaktionen, werden in allen Bereichen der Reaktionszone wegen identischer Reaktionsgeschwindigkeiten ähnliche Umsätze erzielt.

[0018] Zur Herstellung ist es besonders vorteilhaft, wenn parallel zur Herstellung der Reaktionszone, z. B. bei der Einarbeitung von Kanälen im Submillimeterbereich, in einem Arbeitsschritt auch die Mittel zur Stromumlenkung der Betriebsmittel mit gefertigt werden, z. B. durch Stanzen. Hierdurch wird der Herstellungsaufwand erniedrigt.

[0019] Im Folgenden wird die Erfindung an Hand einiger Ausführungsbeispiele und der Fig. 1 bis 4 näher erläutert. Diese betreffen die Verwendung von senkrecht zur Strömungsrichtung der Betriebsmittel angeordneten, rechteckigen Leiblechen. Mit dem Begriff senkrecht zur Strömungsrichtung sind auch Abweichungen vom rechten Winkel im Sinne der Erfindung umfaßt, solange die Stromumlenkung zu einer gleichmäßigen Beaufschlagung der Reaktionszone mit Betriebsmitteln führt.

[0020] Fig. 1 zeigt eine Verteilerstruktur, bei der in Strömungsrichtung der Betriebsmittel Leibleche in zwei hintereinander liegenden Ebenen im Zuführungskanal angeordnet sind.

[0021] Fig. 2 und 3 zeigen Verteilerstrukturen, bei denen in Strömungsrichtung der Betriebsmittel Leibleche in drei hintereinander liegenden Ebenen im Zuführungskanal angeordnet sind.

[0022] Fig. 4 zeigt eine Verteilerstruktur, bei der in Strömungsrichtung der Betriebsmittel Leibleche in einer Ebene im Zuführungskanal angeordnet sind.

[0023] In Fig. 1 bis 4 ist jeweils in Aufsicht ein Längsschnitt durch einen Mikrostrukturenreaktor in Höhe einer Einzelplatte als Verteilerstruktur dargestellt. Der Betriebsmit-

tel-Strom ist durch die dick gekennzeichneten Pfeile markiert. Die Stromumlenkung und Aufteilung des Betriebsmittels für die Reaktionszone 6, 16, 26, 36 erfolgt in einem sich konisch aufweitenden Zuführungskanal 3, 13, 23, 33. Es sind in Fig. 1 bis 4 jeweils zehn parallel verlaufende Kanäle 5, 15, 25, 35 dargestellt. Die zwischen den Kanälen angeordneten neun Stege 4, 14, 24, 34 trennen die Kanäle voneinander. Es ist jeweils nur ein Steg bzw. Kanal und jeweils nur eines der Leibleche einer jeden Ebene mit Bezugszeichen versehen.

[0024] Die Produkte verlassen die Reaktionszone über einen Abführungskanal 7, 17, 27, 37.

[0025] In Fig. 1 besteht die erste Ebene in Strömungsrichtung aus vier größeren Leiblechen 1, die größere Abstände zueinander aufweisen als die in der zweiten Ebene angeordneten neun Leibleche 2. Als Resultat wird die Strukturierung der Leibleche in Strömungsrichtung verfeinert und der Betriebsmittel-Strom über alle Kanäle gleichmäßig verteilt.

[0026] In Fig. 2 umfaßt die erste Ebene ein Leiblech 18, 20 in Fig. 3 umfaßt die erste Ebene zwei Leibleche 28. Die Abstände und die Größen der Leibleche 18, 11, 12 in Fig. 2 bzw. 28, 21, 22 in Fig. 3 verkleinern sich von Ebene zu Ebene in Strömungsrichtung des Betriebsmittels.

[0027] In Fig. 4 umfaßt die Anordnung acht Leibleche 31 in einer Ebene, wobei sich die Abstände und die Größe der Leibleche von der Mitte zum Rand des Zuführungskanals hin vergrößern. Über den senkrecht zur Strömungsrichtung abnehmenden Strömungswiderstand wird die sonst besonders problematische Durchströmung der äußeren Kanäle im Randbereich der Reaktionszone gewährleistet.

[0028] Ohne Einschränkung der Erfahrung können entsprechend der Fig. 1 bis 4 andere Mittel als Leibleche eingesetzt werden, die ebenfalls eine Stromumlenkung und damit eine gleichmäßige Verteilung der Betriebsmittel in der Reaktionszone bewirken. Hierunter fallen z. B. Strukturen mit kreis- oder ellipsenförmigem Grundriß.

[0029] Alle Ausführungsbeispiele mit in dieser Weise in sich strukturierten Ebenen eignen sich zur Reihenschaltung.

[0030] Reihenschaltung bedeutet, daß mehrere dieser strukturierten Ebenen in Strömungsrichtung auf einer Platte selbst angeordnet werden.

[0031] Bei den gezeigten Ausführungsbeispielen kann die Stegbreite zwischen den einzelnen Kanälen unabhängig von der Einlaufgeometrie optimiert werden. Dies bedeutet, daß die Durchströmungsverhältnisse nicht mehr maßgeblich durch die Stegbreite, wie es bei unstrukturierten Einläufen der Fall ist, sondern vielmehr durch die Gestaltung der Leibleche beeinflußt werden. Dies beinhaltet den Vorteil, die Stegbreite ohne eine Verschlechterung der Strömungsbedingungen verringern zu können, um Vorteile hinsichtlich eines etwaigen Wärmeübergangs und der Masse des Mikrostrukturenreaktors zu erzielen.

[0032] Simulationsrechnungen zur Strömungsgeschwindigkeit der Betriebsmittel und zur Temperaturverteilung in Einzelplatten mit insgesamt 10 Kanälen ergaben für Luft als Modellsubstanz Ergebnisse mit einer annähernd identischen Temperaturverteilung über alle Kanäle entlang der Achsen X-X' der Fig. 1 bis 4. Die Geschwindigkeit von Luft an den Rändern der Reaktionszone betrug gegenüber der maximalen Strömungsgeschwindigkeit über 70%. Dies entspricht gegenüber einer unstrukturierten Einlaufzone eine Erhöhung der Geschwindigkeit um mehr als 20%. Die Simulationsrechnungen wurden zweidimensional für einen Kanalquerschnitt und eine Stegbreite von 800 Mikrometer durchgeführt. Selbstverständlich ist die Anzahl der Kanäle sowie der Kanalquerschnitt und die Stegbreite nicht auf diese Zahl bzw. Abmessungen eingeschränkt. Vielmehr können je nach Bedarf mehr oder weniger Kanäle angeordnet sein, z. B. bis

zu 40 Kanäle. Die Abmessungen zu den Kanälen und Stegen können beispielsweise auch 100 Mikrometer betragen.

[0033] Durch die Anordnung der Leitbleche zur Stromumlenkung wird ein gleichmäßiges Strömungsprofil erzielt, bei dem keine unterproportionale Belastung einzelner Bereiche zu beobachten ist. Die Möglichkeit, einen Mikrostrukturreaktor bzw. Wärmetauscher parallel zur Strömungsrichtung einzubauen zu können, ohne daß Umlenkungen im Zuleitungssystem realisiert werden müssen, stellt einen weiteren Vorteil dar. Ein solcher Mikrostrukturreaktor bzw. Wärmetauscher entspricht bei einer visuellen Beurteilung der Leitung von außen nur einer Rohrverdickung. Eine zusätzlich notwendige, komplizierte Gestaltung der Verrohrung des Reaktors entfällt. Darüber hinaus werden regelmäßig Totzonen verminnen und der Druckverlust minimiert. Totzonen vergrößern die Verweilzeit der Betriebsmittel, und können zu unerwünschten Nebenreaktionen in der Reaktionszone oder zur Ausbildung lokaler Temperaturspitzen führen.

[0034] Ein bevorzugter Anwendungsfall der erfundsgemäßen Verteilerstrukturen betrifft alle zur Brenngaserzeugung für den mobilen Einsatz der Brennstoffzelle enthaltenen Mikrostrukturreaktoren. Neben der Anwendung für die Mikrostrukturreaktoren der Shifstufen und Katalytbrenner, können die Verteilerstrukturen für Brennstoffzellen, z. B. der Zuführungskanal für bipolare Platten entsprechend ausgestaltet werden. Bei mit Katalysator beschichteten Reaktoren resultiert aus der verbesserten Katalysatorausnutzung ein geringeres Bauvolumen, und es wird eine Verringerung der thermischen Masse der Reaktoren erreicht. Die Kosten für die Mikrostrukturreaktoren werden reduziert. Eine Abnahme der Herstellungskosten der einzelnen Aggregate eines Systems zur on-board-Brenngaserzeugung ist wegen des erheblichen Anteils an den Gesamtkosten besonders vorteilhaft.

[0035] Aus einer Reduktion des Volumens resultiert auch eine Erhöhung der inhärenten Sicherheit, da nur eine geringe Menge an Betriebsmittel als Hold-up gespeichert ist. Dementsprechend kann im Falle einer Leckage auch nur eine geringe Menge Betriebsmittel austreten.

dadurch gekennzeichnet, daß sich die Abstände der Mittel von einer Ebene zur nächsten in Strömungsrichtung der Betriebsmittel verringern.

8. Verteilerstruktur nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch Leitbleche als Mittel zur Stromumlenkung der Betriebsmittel.

9. Mikrostrukturreaktor, umfassend eine Verteilerstruktur nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

10. Verfahren zur Herstellung einer Verteilerstruktur mit einer Reaktionszone und einen auf die Reaktionszone konisch zulaufenden Zuführungskanal mit Mitteln zur Stromumlenkung der Betriebsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel in einem Arbeitsschritt mit der Fertigung der Reaktionszone angefertigt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel durch Stanzen gefertigt werden.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

Patentansprüche

1. Verteilerstruktur für Betriebsmittel mit einer Reaktionszone und einen auf die Reaktionszone konisch zulaufenden Zuführungskanal, dadurch gekennzeichnet, daß im Zuführungskanal Mittel zur Stromumlenkung der Betriebsmittel angeordnet sind.
2. Verteilerstruktur nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel senkrecht zur Strömungsrichtung der Betriebsmittel und in einer Ebene angeordnet sind.
3. Verteilerstruktur nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel senkrecht zur Strömungsrichtung der Betriebsmittel und in mindestens zwei hintereinander liegenden Ebenen angeordnet sind.
4. Verteilerstruktur nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Mittel innerhalb einer Ebene von der Mitte zum Rand des Zuführungskanals zunimmt.
5. Verteilerstruktur nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Abstände der Mittel zueinander innerhalb einer Ebene von der Mitte zum Rand des Zuführungskanals vergrößern.
6. Verteilerstruktur nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Mittel von einer Ebene zur nächsten in Strömungsrichtung der Betriebsmittel abnimmt.
7. Verteilerstruktur nach einem der Ansprüche 1 bis 6,

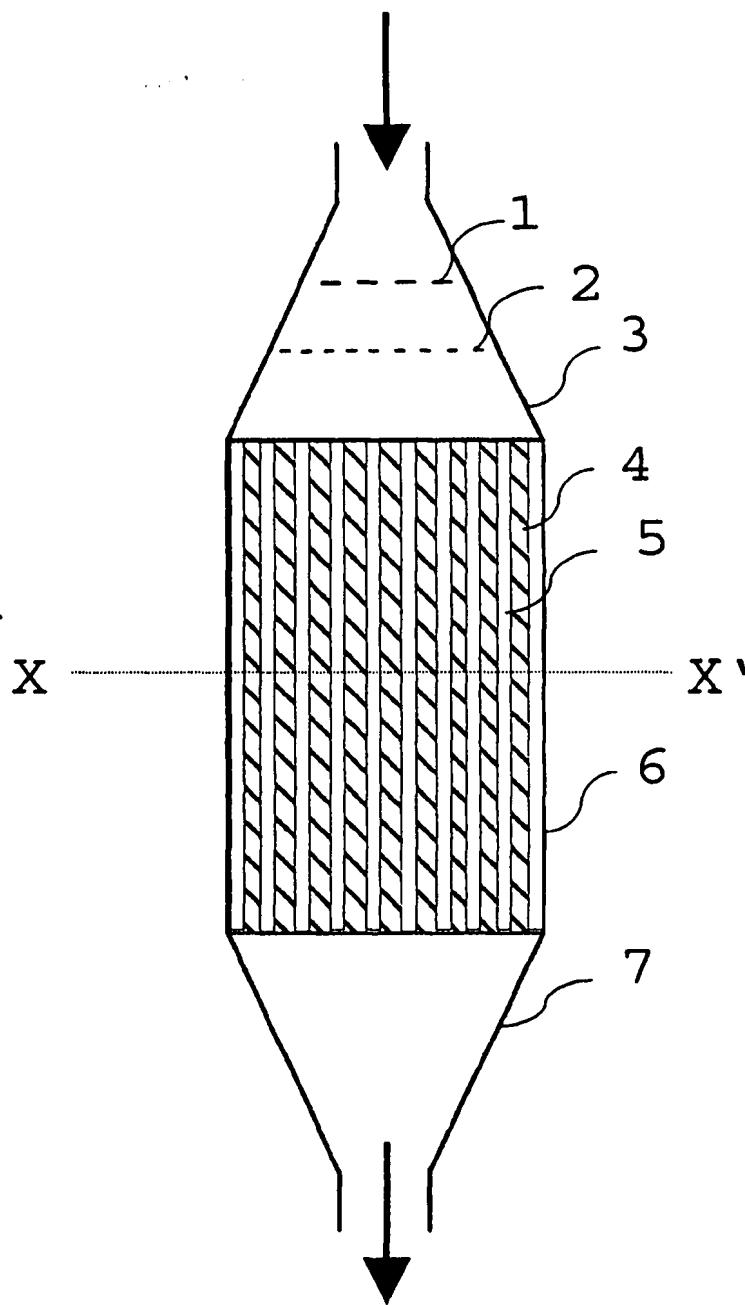


Fig. 1

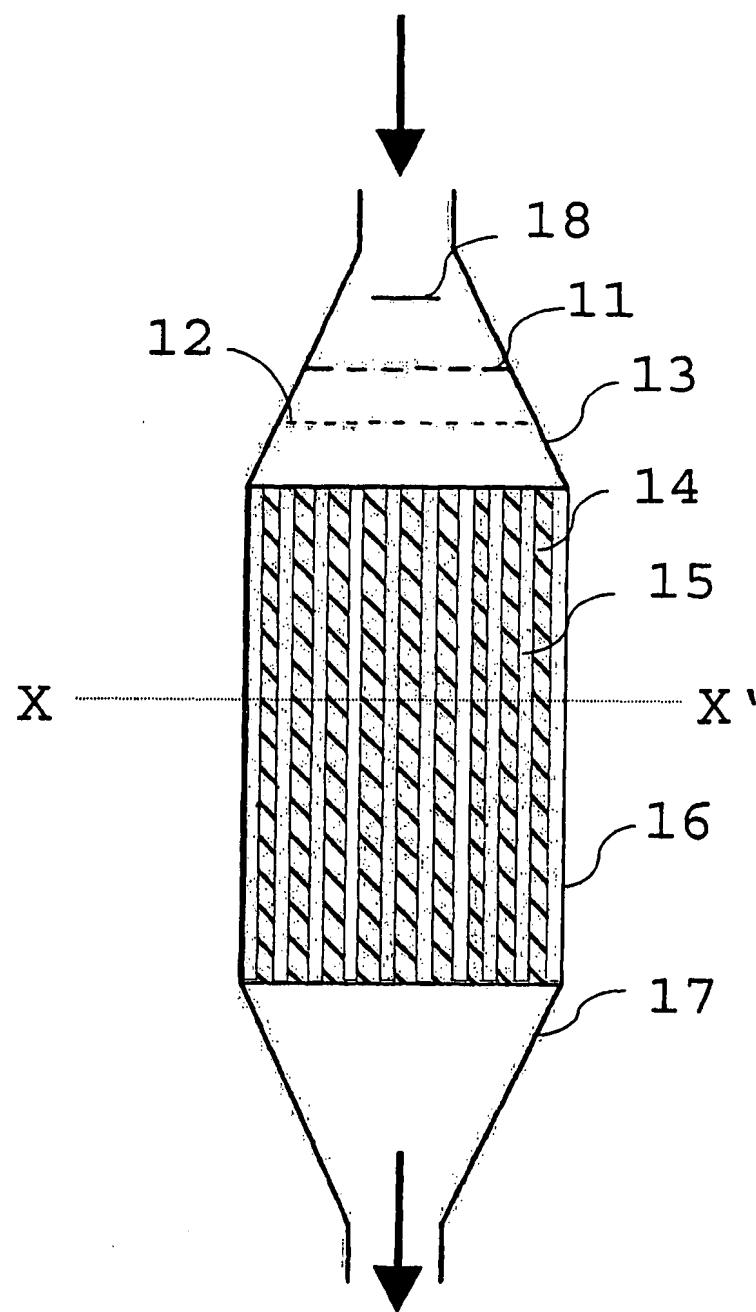


Fig. 2

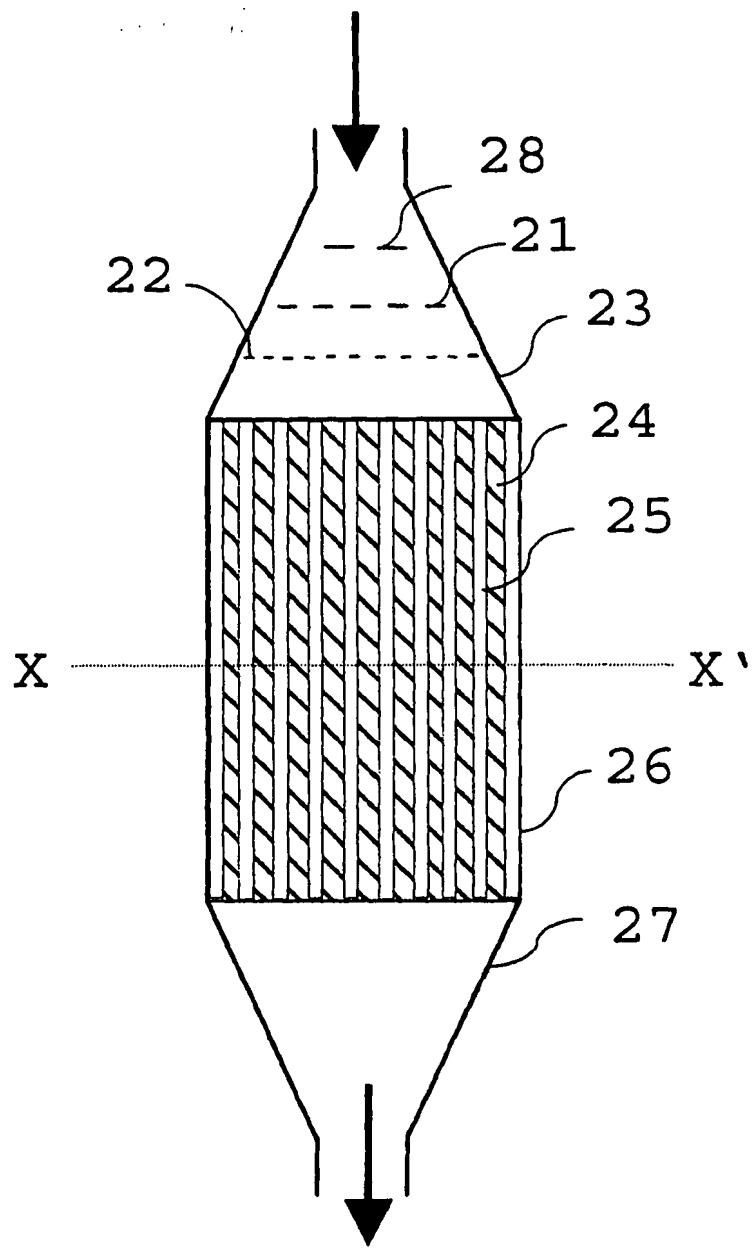


Fig. 3

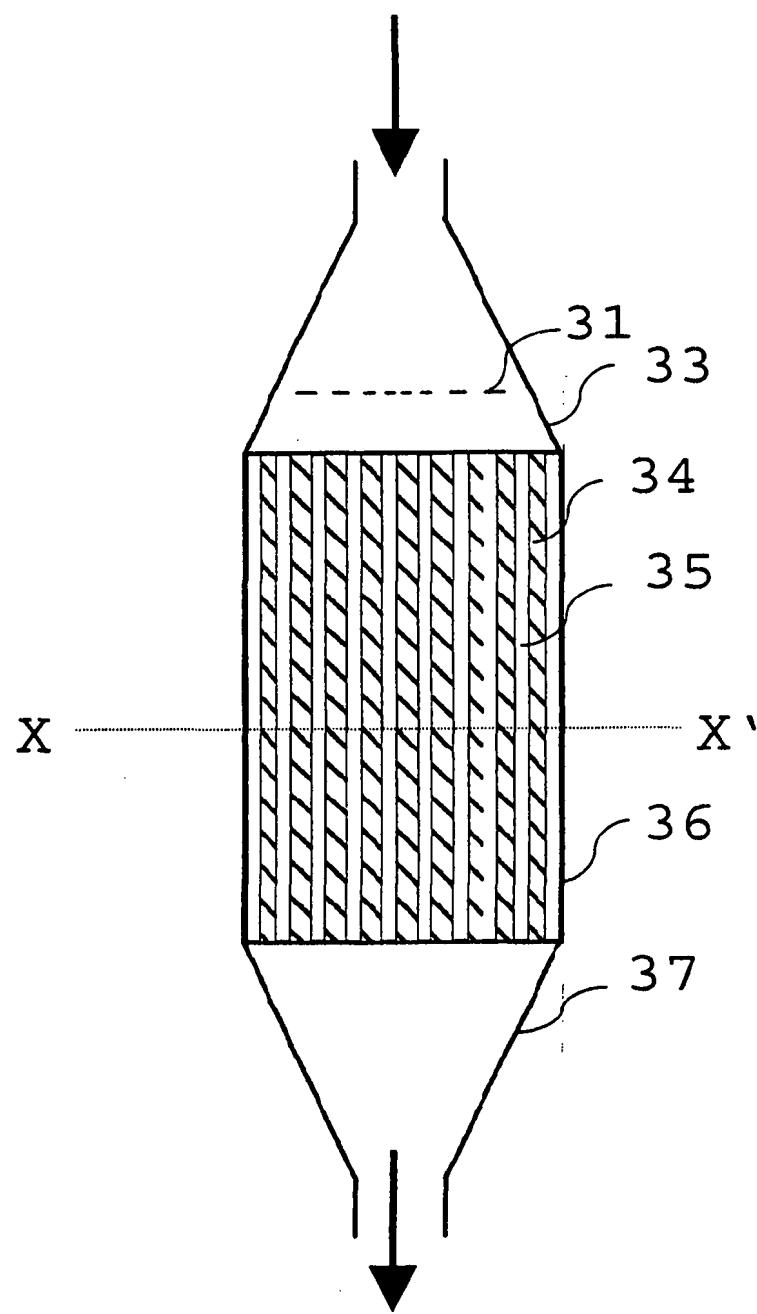


Fig. 4